

<特開昭49-125315>

JP49-125315

Patent Assignee; TOAGOSEI CO., LTD.

Title of the Invention: Method of preventing popcorn  
polymerization of acrylic ester or methacrylic acid ester

CLAIM:

A method of preventing popcorn polymerization of acrylic ester  
or methacrylic acid ester, which comprises adding N-nitrosamine  
to acrylic ester or methacrylic acid ester having a functional  
group at ester group disclaiming the case to add  
N-nitrosdiphenylamine to acrylic ester having hydroxyl group  
as a functional group.



## 特 許 願

(2000円)

昭和48年4月

特許庁長官 三宅 中央 殿

### 1. 発明の名称

アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのポブコン

### 2. 発明者

重合防止法

居 所

名古屋市港区船見町1-1

東亜合成化学工業株式会社研究所内

氏 名

鈴木 邦 彦 (ほか 3 名)

### 3. 特許出願人

〒105

居 所 - 東京都港区西新橋1の14の1

電話(502)2244

名 称(303)東亜合成化学工業株式会社

代表取締役 増田 元 五

### 4. 添付書類の目録

(1) 明細書

1 通

(2) 願書副本

1 通



## 明 細 書

### 1. 発明の名称

アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの  
ポブコン重合防止法

### 2. 特許請求の範囲

エステル基に官能基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルに、ニートロソアミン基を添加すること(但し官能基としてヒドロキシル基を有するアクリル酸エステルにニートロソジフェニルアミンを添加する場合を除く)を特徴とするアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのポブコン重合防止法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はエステル基に官能基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの安定化法、特にこれらモノマーの所謂ポブコン重合防止法に関するものである。

アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルは反応性に富み重合し易い性質を有し、貯蔵、輸送時及び精製時の製造工程中における高温下の取扱

## ⑩ 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 49-125315

④公開日 昭49.(1974)11.30

②特願昭 48-38399

②出願日 昭48.(1973) 々 々

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6529 43

16 B631

6811 43

16 A03

7215 45

26(A)A3

7009 45

26(B)B162

いにかいてしばしば重合を起すことは公知であり、これらモノマーの貯蔵、輸送、製造工程中の安定化をはかることは通常行なわれている。そしてかかる目的に使用される重合防止剤としては例えばヘイドロキノン、ヘイドロキノンモノメタルエーテル、パラフェニレンジアミン、ジフェニルパラフェニレンジアミン、2,6-ジターシャリブチルパラクレゾール、フェノチアジン等数多くの物質が知られている。ところがアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのある種ものは製造工程中、特に精溜時のような高温下での取扱いの際にポブコン重合を起し精溜塔、配管等の閉塞を生じその結果、閉塞部の解体掃除に多大の費用や労力を要し、生産性及び経済的損失は少なからざるものがあるが、前記の重合防止剤はかかるポブコン重合の如き特異な重合に対して殆んど効果を示さずポブコン重合の防止の対策が望まれている。

かかる現状に鑑みて出願人は先にアクリル酸及びアクリル酸エステルを対象としてこれにニート

ロソジフェニルアミンを加えてポブコン重合を防止する安定化後の出願を行った。(特願昭44-76893号)

本発明者等は更に各種アクリル系モノマーのポブコン重合防止について高度の研究を行った結果、上記 $\gamma$ -エトロソジフェニルアミンを含む $\gamma$ -エトロソアミン類が官能性のアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのポブコン重合防止に對して、有効であることを見出し本発明を完成するに至つた。

即ち本発明はエステル基に官能基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルに $\gamma$ -エトロソアミン類を添加すること(但し官能基としてヒドロキシ基を有するアクリル酸エステルに $\gamma$ -エトロソジフェニルアミンを添加する場合を除く)を特徴とするアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのポブコン重合防止法を要旨とするものである。

本発明方法の対象となるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとはそのエステル基に官

能基を有するもので、その官能基としてはヒドロキシ基、ハロゲン、エポキシ基およびアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等であり、具体的な化合物としてはヒドロキシアルキルアクリレート(例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート)、又はヒドロキシアルキルメタクリレート(例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート)、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-クロロ(又は2-ブロモ)エチルアクリレート、2-クロロ(又は2-ブロモ)エチルメタクリレート、エチレンジグリコールジアクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、プロピレンジグリコールジアクリレート、プロピレンジグリコールジメタクリレート等である。

一方本発明におけるポブコン重合防止に効果のある $\gamma$ -エトロソアミン類は $\gamma$ -エトロソ- $\gamma$ -

メチルアセリル、 $\gamma$ -エトロソ- $\gamma$ -ジメチルアセリル、 $\gamma$ -エトロソ- $\gamma$ -メチルパラトルエンサルホンアミド、 $\gamma$ -エトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、オルトエトロソフェニルシノールモノメチルエーテル、 $\gamma$ -エトロソ- $\gamma$ -メチルウレタン、 $\gamma$ -エトロソフェニルヒドロキシルアミンカルシウム塩、パラエトロソジフェニルアミン、 $\alpha$ -エトロソ- $\beta$ -ナフトール、 $\gamma$ -エトロソ- $\gamma$ -メチル $\beta$ -アミノナフタリン、 $\gamma$ -エトロソ- $\gamma$ -ヒドロキシキノリン、 $\beta$ -エトロソ- $\alpha$ -ナフトール、 $\gamma$ -エトロソフェニルヒドロキシルアミン等であるが官能基としてヒドロキシ基を有するアクリル酸エステルに $\gamma$ -エトロソジフェニルアミンを添加する場合は本発明より除外される。

本発明における

$\gamma$ -エトロソアミンの添加量は通常用いられる重合防止剤と同じく該モノマーに對して0.0001~0.1重量%以下(以下単位%と記す)の範囲で添加することが好ましく、0.0001%以下ではモノマーの安定化効果が充分でなく0.1%以上では安

定化効果は更らないうが経済的でない。

添加方法としては製造工程、例えばモノマーの合成時、および特に精留時において予じめ原料に添加するか、あるいは精留塔内で添加する等の方法で行えばよく、高温下でモノマーを取扱う場合には低温時よりも添加量を増加させることが好ましい結果を与える。またモノマーの貯蔵、輸送に際しても予じめ所要量を添加溶解させることにより該モノマーの安定化を充分に図ることが可能である。更にこの安定化剤の添加による製品への着色はなく、かつ製品の重合工程においても何ら障害を与えることはない。

なお本発明による $\gamma$ -エトロソアミンは前記の如く、特にモノマーのポブコン重合防止に對して顯著な効果を発揮するものであるが前記の如き公知の重合防止剤と併用することも差支えない。

又このモノマーの安定化に當つてはモノマー中もしくはモノマーの流す雰囲気中に少量の酸素又は空気を導入あるいは封入し、更に $\gamma$ -エトロソアミンを用すれば効果は一層好ましいものとな

る。

次に本発明 実施例および比較例 用いて説明する。

#### 実施例 1

ガラス製容器にN-ニトロソフェニルヒドロキソメチルアミン0.02g(以下いずれも同モノマー)を含むアクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを入れ真空ポンプで容器内を5mmHg(abs)に減圧し、20℃に保つた恒温槽に浸し重合状態を観たところ、3時間以上経過してもボブコン重合は起るをかつた。

#### 実施例 2

実施例1と同様の装置を用いN-ニトロソ-N-メチルアニリン0.02gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ2時間以上経過してもボブコン重合は起るをかつた。

#### 実施例 3

実施例1と同様の装置を用い、N-ニトロソジメチルアミン0.02gを含むアクリル酸-2-ヒ

#### 実施例 4

実施例1と同様の装置を用い、N-ニトロソ-N-メチルアニリン0.02gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシプロピルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ4時間以上経過してもボブコン重合は起るをかつた。

#### 比較例 3

実施例1と同様の装置を用いヘイドロキノンモノメチルエーテル0.03gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシプロピルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ1.2時間でボブコンを開始した。

#### 実施例 5

実施例1と同様の装置を用い、N-ニトロソ-N-メチルアニリン0.01gを含むメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ、4時間以上経過してもボブコン重合は起るをかつた。

#### 比較例 4

実施例1と同様の装置を用い、ヘイドロキノンモノメチルエーテル0.02gを含むメタクリル酸

ロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作をしたところ3時間以上経過してもボブコン重合は起るをかつた。

#### 実施例 6

実施例1と同様の装置を用い、ヘイドロキノンモノメチルエーテル0.03g、パラニトロソフェニルアミン0.02gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作をしたところ、3.5時間以上経過してもボブコン重合は少量であつた。

#### 比較例 1

実施例1と同様の装置を用い、ヘイドロキノンモノメチルエーテル0.03gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様の操作をしたところ、30分でボブコン重合した。

#### 比較例 2

実施例1と同様の装置を用い、ヘイドロキノン0.05gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様の操作をしたところ、2.5分でボブコン重合した。

-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作をしたところ、1.8時間目にボブコン重合を開始した。

#### 実施例 7

冷却器付100ccガラス製容器にN-ニトロソ-N-メチルアニリン0.04gを含むアクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエステルを取り空気60L/Hrで液中に吹込み110℃で操作し重合状態を観たところ2時間以上経過してもボブコン重合は起るをかつた。

#### 比較例 5

実施例7と同様の装置を用いヘイドロキノンモノメチルエーテル0.04gを含むアクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエステル5.0gを同様に操作をしたところ50分でボブコン重合を開始した。

#### 実施例 8

冷却器付100ccフラスコにフェノテアジン0.05g、N-ニトロソ-N-メチルアニリン0.05gを含むグリシジルアクリレート5.0gを取り、

減圧下 30mmHg (abs) にて窒素 10L/Hr で液中に吹込み並流下に操作し重合状態を調べたところ、2.5 時間以上経過してもポブコン重合は起るなかつた。グリシジルメタクリレートについてもほぼ同様の結果が得られた。

#### 比較例 6

実施例 8 と同様の装置を用いフェノチアジン 0.05 多を含むグリシジルアクリレートを 50g 取り、同様の操作を行つたところ 30 分を経過した時ポブコンポリマーの生成が認められた。グリシジルメタクリレートについては 50 分経過した時ポブコンポリマーの生成が認められた。

#### 実施例 9

アクリル酸 21.6g、ヘイドロキノンモノメタルエーテル 0.1g、ナトラメタルアンモニウムクロライド 8.7g を反応器に入れ、窒素ガスで反応器を脱気、酸化エチレン 14.5g を加え徐々に加熱し反応させた。アクリル酸の反応率は 99.3% であり、この反応液に 0.1g の N-ニトロソ-N-メチルアニリンをさらに加え、通常の酸化エチレン

特開昭 49-125315(4)  
を除去後 8mmHg (abs) の減圧下に蒸留を行つたところポブコン重合は完全に防止できアクリル酸 2-ヒドロキシエチルエステルの収率は 95% であつた。

#### 比較例 7

実施例 9 と同様の装置を用い同様の仕込みで反応させた反応液にフェノチアジン 0.1g を加え同様の操作を行つたところ蒸留中にポブコン重合を起し、アクリル酸 2-ヒドロキシエチルエステルの収率は 63% であつた。

#### 実施例 10

容量 500cc のクライゼン凝縮管装置にフェノチアジン 0.05 多、N-ニトロソジフェニルアミン 0.02 多を含む 98.7g グリシジルアクリレートを 300g 入れ 20mmHg (abs) の減圧下に蒸留を行つたところ気相部でのポブコン重合を起すことなく 3.78g の収率で精製グリシジルアクリレートが得られた。

グリシジルメタクリレートについてもほぼ同様の結果が得られた。

#### 比較例 8

実施例 1 と同様の装置を用い、フェノチアジン 0.05 多のみを含む 98.7g グリシジルアクリレート 300g を同様に操作したところ、クーラー入口、蒸気の凝縮部でポブコン重合が起り閉塞して 14.3g の収率で精製グリシジルアクリレートが得られるにすぎなかつた。

#### 実施例 11

冷却部付き 100cc ガラス製容器に N-ニトロソジフェニルアミン 0.04 多を含むアクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエステル 50g を取り、窒素を 10L/Hr で液中に吹込み、110℃ で操作し気相部の重合状態を調べたところ、8 時間以上経過してもポブコン重合は起るなかつた。

#### 比較例 9

実施例 2 と同様の装置を用い、ヘイドロキノンモノメタルエーテル 0.04 多を含むアクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエステル 50g を同様に操作したところ、50 分でポブコン重合を開始した。

#### 実施例 12

ガラス製容器に N-ニトロソジフェニルアミン 0.02 多、ヘイドロキノンモノメタルエーテル 0.02 多を含むアクリル酸-3-クロロエチルエステル 30cc を入れ窒素雰囲気下、容器内を 30mmHg (abs) の減圧下に加熱蒸発させ、重合状態を観察したところ 5.5 時間以上経過してもポブコン重合は起るなかつた。

#### 比較例 10

実施例 3 と同様の装置を用いヘイドロキノンモノメタルエーテル 0.02 多のみを含むアクリル酸-2-クロロエチルエステル 30cc を入れ同様に操作したところ操作開始後 1.5 時間目にポブコン重合を開始した。

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社

8. 前記以外の発明

居所 名古屋市港区船見町1-1  
東亜合成化学工業株式会社 研究所内

氏名 木 村 肇

居所 名古屋市港区昭和町 1-7 の 2-3  
東亜合成化学工業株式会社名古屋工場内

氏名 近 藤 実 一

居所 名古屋市港区船見町1-1  
東亜合成化学工業株式会社 研究所内

氏名 伊 藤 博 夫